



# Craqueamento termocatalítico do óleo de cozinha residual usando o pó de aciaria elétrica (PAE) bruto e tratado como catalisador

Thermocatalytic cracking of residual cooking oil using raw and treated electric arc furnace dust (EAFD) as a catalyst

J. C. Silva<sup>1</sup>; J. S. M. Rodrigues<sup>1</sup>, A. A. M. Mota<sup>1</sup>, A. A. Rabelo<sup>2</sup>, D. A. R. Castro<sup>3</sup>, S. D. Junior<sup>4</sup>, S. A. P. Mota<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá-PA, Brasil

<sup>2</sup>Faculdade de Engenharia de Materiais, Instituto de Geociências e Engenharias, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá-PA, Brasil

<sup>3</sup>Centro Universitário Luterano de Manaus, CEULM/ULBRA, Manaus-AM, Brasil

<sup>4</sup>Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do Amazonas, Manaus-AM, Brasil.

\*silviomota@unifesspa.edu.br

(Recebido em 17 de dezembro de 2021; aceito em 21 de março de 2022)

A busca pelo desenvolvimento de energias alternativas e renováveis nas últimas duas décadas (2000 a 2020), intensificadas principalmente neste último ano (2021), devido às importantes mudanças estruturais em governos das principais potências mundiais, como é o caso dos Estados Unidos e dos países que fazem parte da União Europeia, resultaram em um aglomerado de novas ideias, com potencial para aplicação, de acordo com cada especificidade e geopolítica das nações. Neste contexto, realizou-se estudos visando a obtenção de biocombustíveis a partir do processo de craqueamento em escala de bancada. Para o desenvolvimento deste trabalho, foi empregado como matéria-prima o óleo de cozinha residual, e como catalisadores o PAE bruto e tratado (1200 °C, 900 °C, com solução de ácido sulfúrico nas concentrações 0,1M, 0,5M e 1M). As reações foram conduzidas sob as seguintes condições: temperatura de 430 °C, tempo reacional de 30 minutos e teor de catalisador de 2 %. Os resultados obtidos mostram a eficiência dos catalisadores empregados, com destaque para o pó de aciaria elétrica bruto e tratado termicamente a 900 °C seguido de lixiviação com soluções de 0,1 e 1,0 molar de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tais catalisadores apresentaram rendimento total em produtos após reação de craqueamento de 78, 68 e 69%, respectivamente. Os hidrocarbonetos identificados nos PLOs apresentaram cadeias de hidrocarbonetos entre C<sub>8</sub> e C<sub>35</sub>.  
Palavras-chave: catálise heterogênea, tratamento térmico e químico, hidrocarbonetos.

The search for the development of alternative and renewable energies in the last two decades (2000 to 2020) intensified mainly in this last year (2021) due to important structural changes in the governments of the leading world powers, such as the United States and countries that are part of the European Union, resulted in a cluster of new ideas, with potential for application, according to each specificity and geopolitics of the nations. In this context, studies were carried out to obtain biofuels from the cracking process on a bench scale. For the development of this work, residual cooking oil was used as a feedstock and as catalysts the raw and treated EAFD (1200 °C, 900 °C, with a sulfuric acid solution in 0.1M, 0.5M and 1M). The reactions were carried out under the following conditions: temperature of 430 °C, reaction time of 30 minutes and catalyst content of 2%. The results obtained show the efficiency of the catalysts used, with emphasis on the raw and heat-treated electric arc furnace dust at 900 °C followed by leaching with 0.1 and 1.0 molar solutions of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Such catalysts presented total yield in products after cracking reaction of 78, 68 and 69%, respectively. The hydrocarbons identified in the OLPs showed hydrocarbon chains between C<sub>8</sub> and C<sub>35</sub>.

Keywords: heterogeneous catalysis, thermal and chemical treatment, hydrocarbons.

## 1. INTRODUÇÃO

A necessidade energética mundial é atendida pela queima de combustíveis fósseis. Esses combustíveis fósseis poluem nossa atmosfera ao liberar gases como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, compostos tóxicos voláteis e outras substâncias prejudiciais que elevam a temperatura atmosférica, fenômeno este

denominado de aquecimento global [1]. Desse modo, o desenvolvimento de alternativas de energia verde é considerado urgente, para um futuro sustentável sem qualquer efeito ambiental e impactos sociais negativos [2].

Uma direção promissora para o desenvolvimento da energia moderna é o uso de biocombustíveis [3]. A biomassa representa uma fonte renovável como matéria-prima para a conversão em biocombustíveis [4]. A biomassa é qualquer meio renovável derivado de matéria orgânica de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizado na produção de energia. Com o objetivo de aumentar a eficiência de processos e reduzir os impactos socioambientais em sistemas que usam biomassa como fonte de energia foram desenvolvidas tecnologias de conversão mais eficiente tais como gaseificação e pirólise [5].

Lipídios como óleos vegetais, gorduras animais, óleos de fritura residuais, etc. são constantemente disponíveis, e muitas vezes, descartado como lixo. Sabe-se que, o consumo de óleos comestíveis triplicará até 2050, o que implica também em uma maior produção de óleo de fritura residual [6]. Nesse contexto, o óleo de fritura residual pode ser um recurso importante para a produção de biocombustíveis [7].

Vários métodos de conversão de biomassa foram relatados na literatura, sendo os processos termoquímicos (craqueamento, hidrocrackeamento, pirólise etc.), um potencial e aplicável forma para a obtenção de biocombustíveis (líquido, sólido e gasoso) [8]. Dentre as rotas termoquímicas, temos como alternativa o craqueamento, o qual envolve a decomposição térmica em que a biomassa é degradada em um ambiente livre de oxigênio e na presença ou não de um catalisador, resultando em uma fração líquida denominada produto líquido orgânico (PLO), uma fração contendo carbono sólido (coque) e gases não-condensados. No entanto, o produto líquido orgânico, também apresenta uma grande desvantagem, como a elevada formação de compostos oxigenados e água [9].

Os catalisadores mais comumente usados no craqueamento termocatalítico são as zeólitas e suas modificações. Porém, atualmente, existe uma tendência de desenvolvimento de catalisadores mais baratos e que aumentem o rendimento de produto líquido orgânico, conforme pode ser observado no grande número de publicações que utilizam diversos tipos de catalisadores [10, 11].

Como indústrias alimentícias, agrícolas, da mineração e metalúrgica produzem resíduos sólidos heterogêneos em grande quantidade que podem ser aproveitados como catalisadores na síntese de biocombustíveis [11]. Recentemente, estudos com a utilização de resíduos da indústria metalúrgica e siderúrgica como catalisador em processos visando a obtenção de biocombustíveis foram realizados [11, 12].

No caso do craqueamento termocatalítico, o uso de catalisadores heterogêneos preparados a partir de resíduos industriais é considerado benéfico para a proteção ambiental, reciclagem de recursos, além de representar uma produção sustentável [1].

Além disso, a melhor forma de reduzir o custo de um catalisador heterogêneo, é usar resíduos como materiais catalíticos. Dentre os materiais investigados para síntese ou como catalisadores, podemos destacar, a casca de ovo, lama de mármore, lama vermelha, ossos, casca de arroz, entre outros [11, 13].

A lama vermelha tem sido usada como catalisador no craqueamento termocatalítico, e seu desempenho vem mostrando-se promissor para a conversão de matérias-primas como as biomassas. A lama vermelha é um resíduo derivado do refino da bauxita em alumina, sendo composta principalmente por óxidos de ferro, alumínio e sílica [14].

Outros resíduos como, casca de ovo de galinha e cascatas de ostras foram avaliados como catalisadores eficazes para converter óleo vegetal em biocombustíveis. No caso da cascata de ovo de galinha, estudos demonstraram que esse material ativado termicamente a 1000 °C, poderia ser utilizado até 13 vezes em processos de produção de biocombustíveis sem perda significativa de sua atividade catalítica [15].

O pó de aciaria elétrica (PAE) é um resíduo siderúrgico gerado especificamente no forno do tipo o arco elétrico durante a produção de aço. O PAE é um material complexo principalmente composto por óxidos de metais pesados, como Zn, Fe, Pb, Cd, Mn e Cr [16]. A composição química do PAE depende da qualidade da sucata de aço processada, o tipo de aço sendo produzido, condições tecnológicas e operacionais e o grau de retorno da poeira no processo [17]. Em razão da variedade de metais que o PAE contém, ele é classificado como um resíduo perigoso. Chumbo, cádmio e cromo são as espécies mais perigosas na poeira [18].

Neste contexto, diante da vasta possibilidade de aplicação de diversas matérias-primas e catalisadores na rota de craqueamento, a presente pesquisa investigou o emprego do óleo de fritura

residual como fonte de triglicerídeos e o pó de aciaria elétrica bruto, assim como tratado termicamente e quimicamente como catalisadores.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Para o desenvolvimento desta pesquisa, o material sólido empregado como catalisador foi o pó de aciaria elétrica (PAE), o qual foi doado pela empresa Siderúrgica Norte Brasil S.A. (SINOBRAS) localizada na cidade de Marabá-Pará - Brasil. Como matéria-prima fonte de triglicerídeos, utilizou-se óleo de cozinha residual, que foi coletado em estabelecimentos comerciais na cidade de Marabá-Pará. Além disso, os seguintes reagentes foram utilizados: ácido sulfúrico (98,00%, Neon®); isopropanol (99,97%, Neon®); toluol (99,5%, científico Êxodo®); fenolftaleína.

### 2.2 Caracterização do óleo de cozinha residual

O óleo de cozinha residual (OCR) foi submetido a uma etapa de filtração simples e, em seguida, ele foi submetido a análise de propriedades físico-químicas realizadas de acordo com as seguintes métodos oficiais da American Oil Chemists Society (AOCS): densidade a 20 °C (AOCS Cc 10c-95), índice de acidez (AOCS Cd 3d-63), índice de saponificação (AOCS Cd 3-25), ácidos graxos livres (AOCS Ca 5a-40), e índice de éster, o qual é a diferença entre o índice de saponificação e o índice de acidez, conforme descrito por Paquot (1979) [19]. Além das análises físicas-químicas, o óleo de cozinha residual foi analisado via espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).

### 2.3 Preparação dos catalisadores

Para a obtenção dos catalisadores foram realizadas etapas de tratamento térmico e químico do Pó de aciaria elétrica (PAE). Os tratamentos térmicos do PAE foram realizados em forno do tipo mufla, marca MARCONI, modelo MA 385/2, faixa de trabalho 50-1200 °C, com rampa de aquecimento de 6 °C/min.

O tratamento térmico do pó de aciaria elétrica foi realizado nas temperaturas 900 °C e 1200 °C, respectivamente, onde, em cada tratamento térmico, 500g do material foi pesado, utilizando uma balança semi-analítica marca Bel Engenharia, modelo Mark160 e inseridos no forno mufla. Após o processo atingir a temperatura, os materiais permaneceram no forno por 30 minutos, sendo em seguida, retiradas do forno, resfriados a temperatura ambiente e acondicionados em recipientes plásticos para selamento a vácuo.

No processo de tratamento químico uma amostra de PAE submetida ao tratamento térmico a 900°C foi dividida em 3 partes iguais de 100 g cada, e estas foram lixiviadas utilizando soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com concentrações 0,1M, 0,5M e 1M.

Os processos de lixiviação foram realizados a temperatura ambiente em agitador magnético da marca Biomixer modelo 78HW-1. A proporção de sólido/líquido utilizado foi de 1:5. Posteriormente foi realizado o processo de filtração a vácuo para separação sólido/líquido. A parte sólida foi submetida a secagem em estufa a 100 °C por 24h.

Após as etapas de tratamento os materiais obtidos foram denominados de PAE1200, o qual foi submetido ao tratamento térmico a 1200°C. PAE900 submetido ao tratamento térmico a 900°C. Como porções submetidas ao tratamento químico de lixiviação com solução de ácido sulfúrico com concentrações 0,1M, 0,5M e 1M, estas foram denominados de PAE900LX0,1, PAE900LX0,5 e PAE900LX1, respectivamente.

### 2.4 Caracterização dos catalisadores

Depois dos tratamentos térmicos e químicos os materiais foram desagregados e classificados em peneiras de 150 malha (0.106 mm) e, posteriormente, caracterizados utilizando como técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia FTIR.

### 2.5 Craqueamento termocatalítico

Após a realização dos processos de tratamento do PAE, amostras do PAE sem tratamento (PAE BRUTO) e dos demais catalisadores, foram submetidas às reações de craqueamento em escala de bancada, seguindo os parâmetros: craqueamento com temperatura de 430 °C, tempo de reação de 30 min e teor de catalisador de 2,5 %.

Para a realização das reações de craqueamento termocatalítico, 200g do óleo de cozinha residual e o catalisador com teor de 2,5% em relação à massa de óleo foram inseridos em um balão de borossilicato de fundo redondo. O balão foi acoplado no sistema de craqueamento como descrito na Figura 1. Os gases formados na reação eram em parte condensados com o auxílio de um condensador de borossilicato de casco e tubo de 80 cm de comprimento, e depositavam-se em um funil de decantação de vidro borossilicato com capacidade de 500 ml. O líquido coletado, denominado produto líquido orgânico (PLO), foi armazenado para análises físicas-químicas e de composição. Os gases mais leves que não condensavam eram encaminhados, por meio de uma mangueira, para fora do sistema.

O sistema de craqueamento montado no Laboratório de Polímeros e Transformação de Materiais – LPTM da Unifesspa, campus Marabá – PA, consiste em utilizar-se os seguintes equipamentos: (1) Manta térmica da marca Quimis, modelo Q321A25, com potência de 570W, (2) balão de fundo redondo de duas saídas com capacidade de 500 mL, (3) um condensador de casco e tubo, (4) um recipiente de coleta, (5) um termopar, (6) e uma junta de saída de gases não condensados – GNC. A Figura 1 mostra o sistema craqueador descrito por Liu et al. (2020) [8].

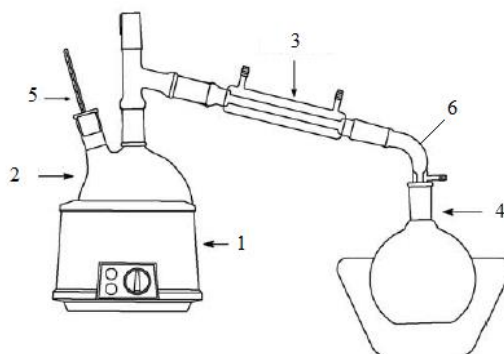


Figura 1: Sistema utilizado nas reações de craqueamento.

Foram realizados sete experimentos, denominados da seguinte forma: PLO oriundo do craqueamento térmico do óleo de cozinha residual (Exp. 1), e PLOs dos craqueamentos termocatalíticos intitulados PAE BRUTO (Exp. 2), PAE1200 (Exp. 3), PAE900 (Exp. 4), PAE900LX0,1 (Exp. 5), PAE900LX0,5 (Exp. 6) e PAE900LX1 (Exp. 7).

## 2.6 Balanço de massa do processo de craqueamento

A Eq. (1) foi usada para calcular o rendimento dos produtos (PLO, gás e coque) geradas no processo de craqueamento:

$$\text{rendimento (\%)} = \frac{m_{\text{produto}}}{m_{\text{OCR}}} \times 100 \quad (1)$$

onde  $m_{\text{OCR}}$  é a massa do óleo de cozinha residual (kg),  $m_{\text{Produto}}$  é a massa do produto líquido orgânico (kg). A massa de gás foi estimada como a diferença entre a massa inicial de óleo inserida no reator e as massas de PLO produzido, a massa de catalisador utilizado e a massa de coque produzido.

## 2.7 Caracterização de catalisadores

### 2.7.1 Difração de raios-X (DRX)

A caracterização mineralógica das fases presentes no PAE Bruto e PAE tratado foram determinadas através do uso de um difratômetro Rigaku Modelo MiniFlex600 com as seguintes

especificações: gerador (Força máxima: 600 W, tensão de tubo: 40 kV, corrente do tubo: 15 mA, tubo de raios-X: Cu).

### 2.7.2 Espectroscopia FTIR

Os catalisadores foram analisados por espectroscopia FTIR utilizando um espectrômetro Agilent, Modelo CARY 630 com reflectância atenuada (ART). Os espectros de absorvância foram obtidos no intervalo de 4000 - 600  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.8 Caracterização dos produtos líquidos orgânicos

### 2.8.1 Caracterização físico-química dos PLOs

A caracterização físico-química dos produtos obtidos segue os mesmos métodos padrão AOCS utilizados na caracterização da matéria-prima, conforme descrito na seção 2.2.

### 2.8.2 Espectroscopia FTIR

OCR e PLO foram analisados pela Espectroscopia FTIR usando um espectrômetro (Agilent; Modelo: CARY 630), na faixa de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  de acordo com a técnica atenuada de reflectância total (ATR).

### 2.8.3 Análise GC-MS

As composições dos biocombustíveis foram analisadas por um cromatógrafo a gás (Agilent Technologies, Modelo: CG-7890B) acoplado a um espectrômetro de massa (Agilent Technologies, Modelo: MS-5977A). A coluna era uma coluna capilar de sílica fundida SLBTM-5 ms (30 m×0,25 mm×0,25 mm). As amostras foram injetadas no aparelho GC-MS nas seguintes condições: (1) injetor com temperatura de 250 °C, fluxo de 6 ml/min, variação de 10 °C/min, divisão de 1/50 e volume de 1  $\mu\text{L}$ ; (2) forno com variação de 5, 20 e 10 °C/min, temperatura de 60, 200, 230 e 280 °C e tempo de residência de 1, 2, 10 e 39 min, respectivamente; (3) detector com temperatura de 230 °C, gás portador Hélio, vazão de 30 ml/min e temperatura quadrupolo de 150 °C. Os compostos químicos foram identificados em comparação com a biblioteca de espectros de massa NIST05s (Standard Reference Database 1A, V14).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização dos catalisadores

#### 3.1.1 Difração de Raio-X

O padrão de difração do PAE bruto utilizado na pesquisa é mostrado na Figura 2. Nota-se a presença de franklinita ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), zincita ( $\text{ZnO}$ ), Litargírio ( $\text{PbO}$ ) e Óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). Essas fases mineralógicas estão de acordo com a literatura [9, 10].

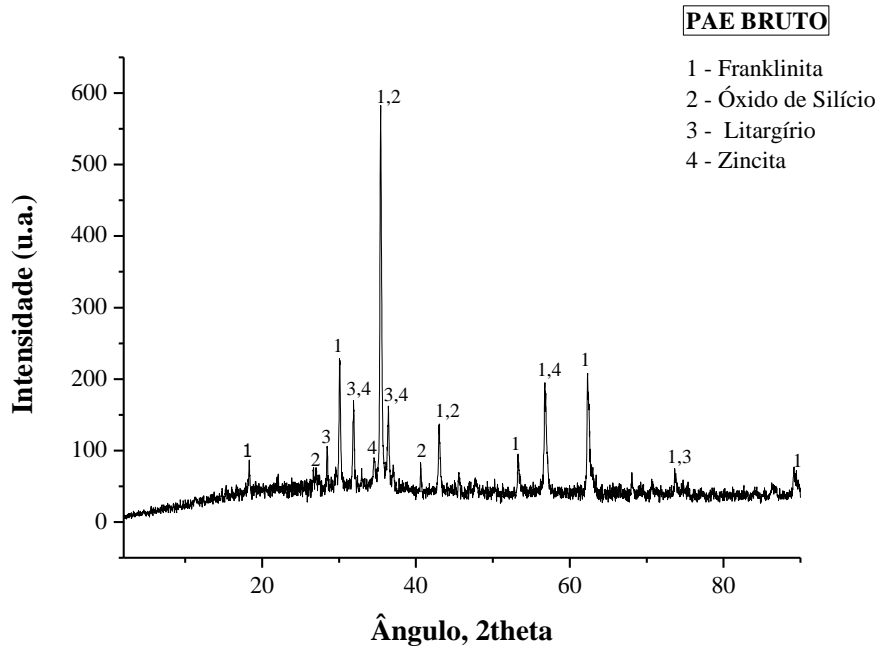


Figura 2: Padrão de difração do PAE bruto.

Na Figura 3 é apresentado o padrão de difração do PAE900. Observa-se que o material apresentado padrão de difração semelhante ao PAE Bruto. Verifica-se que há a presença das fases franklinita ( $ZnFe_2O_4$ ), zincita ( $ZnO$ ), Litargírio ( $PbO$ ) e Óxido de silício ( $SiO_2$ ), típicas do PAE bruto [11].

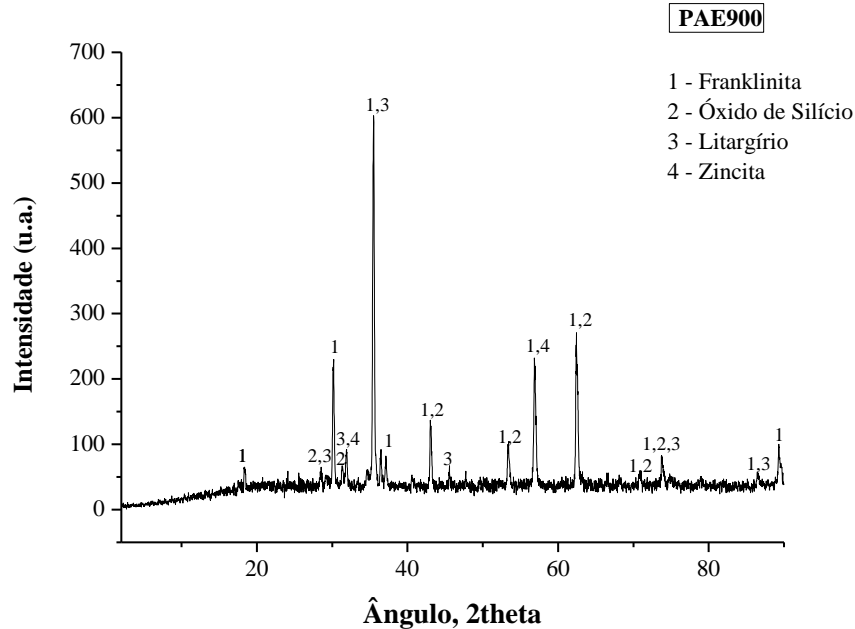


Figura 3: Padrão de difração do PAE900.

O padrão de difração do PAE900LX0,1 é apresentado na Figura 4. A análise dos picos indicou a presença principalmente das fases Franklinita ( $ZnFe_2O_4$ ), Magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e Óxido de chumbo ( $Pb_2O_3$ ) [20]. Também foi encontrada a presença das fases Maghemita ( $Fe_2O_3$ ), Litargírio ( $PbO$ ), Chumbo metálico e Ferro metálico. Muitos picos referentes como fases Franklinita, Magnetita e Óxido de chumbo apresentaram sobreposição, mas como estas fases igualmente apresentaram picos individuais, é constatado que essas fases presentes estão na amostra [12]. Além disso, não se observou a presença de picos referentes à fase Zincita ( $ZnO$ ), indicando que esta fase foi dissolvida durante o experimento de lixiviação [1].

A Figura 5 mostra o difratograma do PAE900LX0,5. Franklinita ( $ZnFe_2O_4$ ), Magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e Óxido de chumbo ( $Pb_2O_3$ ), também são as principais fases encontradas neste material. Além

disso, há a presença de picos em menor proporção das fases Maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Ferro metálico e Óxido de Silício ( $\text{SiO}_2$ ). Há sobreposição de alguns picos, mas todas as fases apresentam picos individuais, evidenciando a presença dessas fases na amostra [12], assim como o difratograma da amostra PAE900LX0,1; não foram observados picos referentes a fase Zincita ( $\text{ZnO}$ ), o que indica que provável remoção por lixiviação [13].

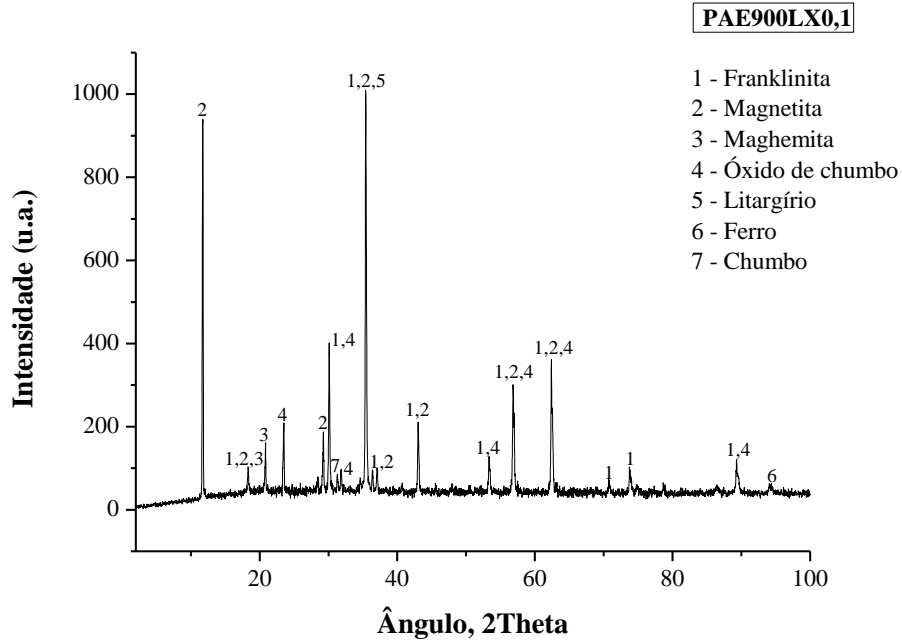


Figura 4: Padrão de difração do PAE900LX0,1.

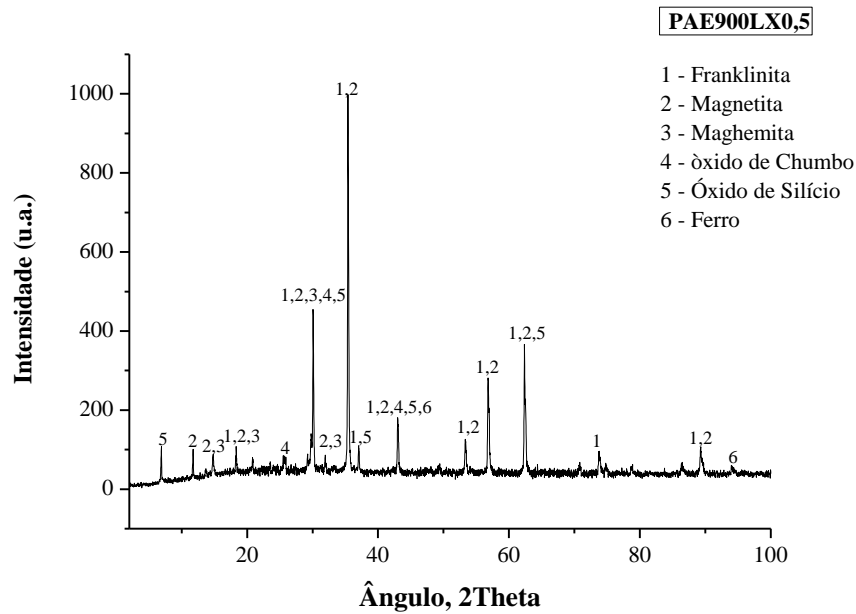


Figura 5: Padrão de difração do PAE900LX0,5

O difratograma do PAE900LX1 é apresentado na Figura 6. A amostra é formada principalmente pelas fases Franklinita ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) e Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Está constatado também a presença das fases Óxido de chumbo ( $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ), Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e Ferro-metálico. A presença de picos individuais das fases que apresentam picos sobrepostos, indica a existência dessas fases no composto. Assim como nas mais amostras lixiviadas, não se observou a presença de picos referentes à fase Zincita ( $\text{ZnO}$ ).

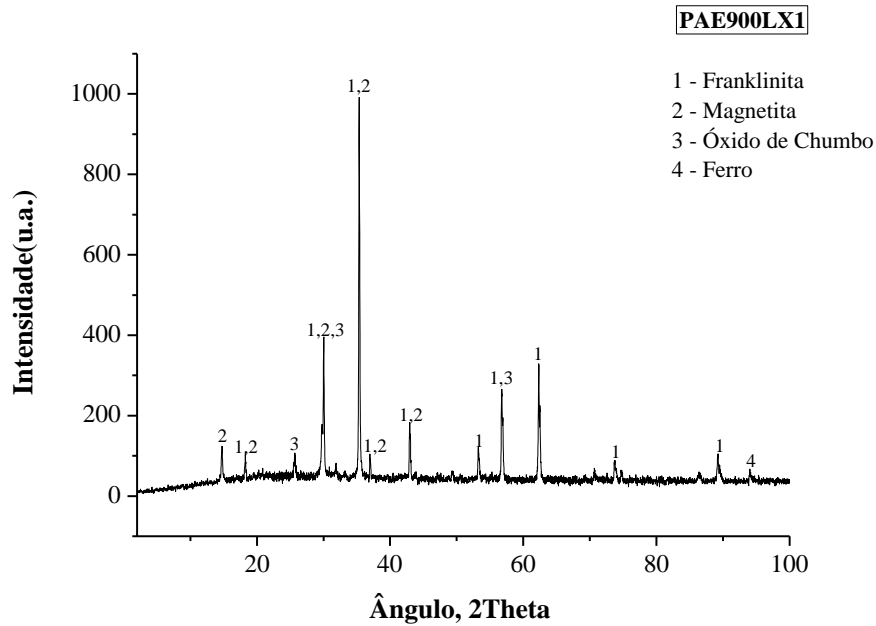


Figura 6: Padrão de difração do PAE900LX1.

A Franklinita ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) é a fase principal encontrada no PAE1200, como mostra o padrão de difração apresentado na Figura 7. Diferente dos demais catalisadores, o PAE1200 apresenta apenas um único pico com sobreposição de fases, e exibe a presença da fase Óxido de Chumbo ( $\text{PbO}$ ). Também está constatado como fases Maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e Chumbo metálico. Nota-se que nenhum material não foi observado a presença de picos relacionados à presença da fase Zincita ( $\text{ZnO}$ ), possivelmente esta fase foi volatilizada durante o processo de tratamento térmico [14].

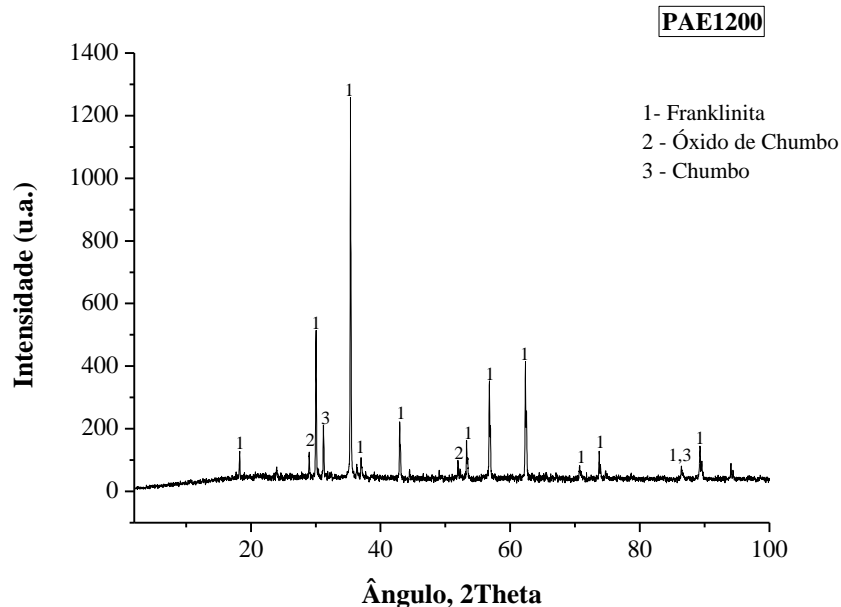


Figura 7: Padrão de difração do PAE1200.

### 3.1.2 Espectroscopia FTIR

Na Figura 8 são mostrados os espectros de infravermelho dos catalisadores PAE Bruto, PAE1200 e PAE900. Nota-se que o PAE bruto foi o único que apresentou as bandas  $3429$  e  $1636$   $\text{cm}^{-1}$ , que são referentes às características de vibrações de alongamento e flexão, respectivamente, dos grupos OH. Como bandas  $1458$  e  $875$   $\text{cm}^{-1}$  podem ser indicativas da presença de carbonatos no composto, é comum que a análise de IV detecte a presença de carbonatos em baixa concentração, essas fases cristalinas não foram detectadas na análise de DRX [15]. Como bandas em torno de  $1146$  e  $996$   $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento de Si-O e implica que existem quartzo ou silicato no PAE [16]. No PAE1200 e PAE900 observam-se que não houve a



presença das bandas referentes à presença de água no material, já que os mesmos foram submetidos à etapa de tratamento térmico. Os dois catalisadores apresentaram bandas padrões de vibrações de estiramento da ligação Si-O.

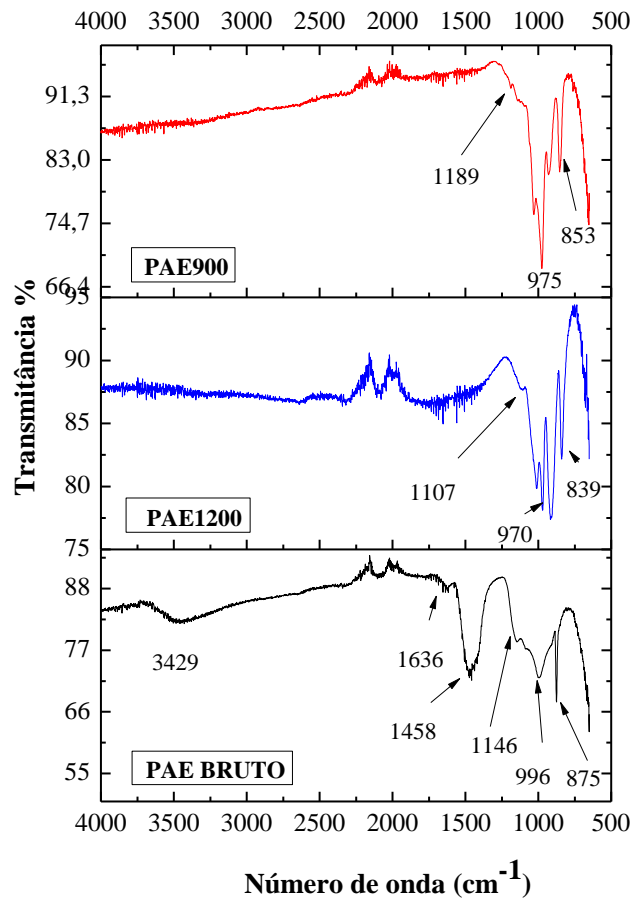


Figura 8: Espectros de absorção no infravermelho dos catalisadores PAE bruto, PAE900 e PAE1200.

Na Figura 9 são mostrados os espectros de infravermelho obtidos para o PAE900LX0,1, PAE900LX0,5 e PAE900LX1. Observa-se que todos os catalisadores apresentam a banda  $3394\text{ cm}^{-1}$  no PAE900LX0,1,  $3546\text{ cm}^{-1}$  no PAE900LX0,5 e  $3549\text{ cm}^{-1}$  no PAE900LX1, e apresentar a banda  $1618\text{ cm}^{-1}$  em comum, características de vibrações de alongamento e flexão, respectivamente, dos grupos OH. As bandas  $1033$ ,  $1088$  e  $1087\text{ cm}^{-1}$  no PAE900LX0,1, PAE900LX0,5 e PAE900LX1, podem indicar a presença de sulfatos, provavelmente formados durante o processo de lixiviação. A banda  $1105$  e  $845\text{ cm}^{-1}$  no PAELX0,1 são referentes ao alongamento simétrico de Si-O-Si [15]. Esse composto não foi verificado no DRX desses catalisadores, provavelmente essa fase não apresentou intensidade significativa para ser detectada nas amostras que foram submetidas ao ensaio de DRX.

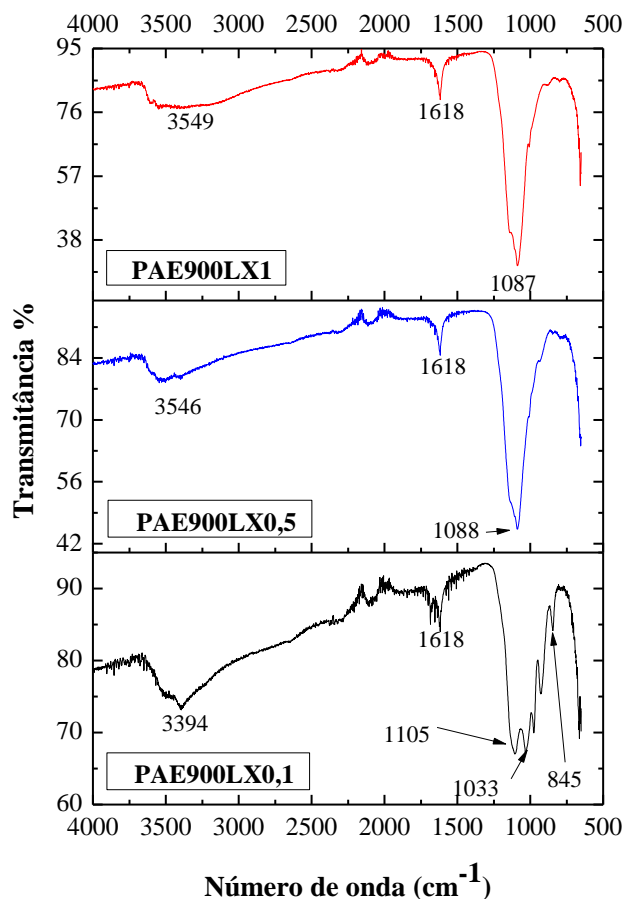


Figura 9: Espectro na região dos catalisadores PAE900LX0,1, PAE900LX0,5 e PAE900LX1.

### 3.2 Caracterização físico-química e composicional do óleo de fritura residual

#### 3.2.1 Propriedades Físico-químicas do óleo de fritura residual.

Na Tabela 1 estão dispostos os resultados dos testes de índice de acidez, saponificação, éster e densidade do óleo de fritura residual.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do óleo de fritura residual.

Características físico-químicas	Óleo de fritura residual
Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	19,90
Índice de saponificação (mg KOH/g amostra)	212,97
Índice de éster (mg KOH/g amostra)	193,07
Densidade (cm <sup>3</sup> /g)	0,96

A análise dos dados nos permite presumir que o óleo de fritura residual utilizado na pesquisa apresenta maior tendência à produção de hidrocarbonetos de cadeia longa, pois apresenta valor de densidade acima de 0,90 cm<sup>3</sup>/g. Esta característica indica maior tendência dos experimentos de craqueamento favorecerem a formação de hidrocarbonetos de cadeia longa [17].

Os valores de índice de acidez e saponificação mostram que há na composição desta matéria-prima uma grande quantidade de ácidos graxos livres. Estes resultados são consequência dos processos aos quais o óleo de fritura foi submetido, uma vez que o óleo de fritura residual é oriundo de repetidos processos de fritura por imersão, sendo submetido as reações já citadas na Tabela 1 [18].

#### 3.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho do óleo de fritura residual.

Na Figura 10 é mostrado o espectro no infravermelho do óleo de fritura, o qual foi medido na região de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

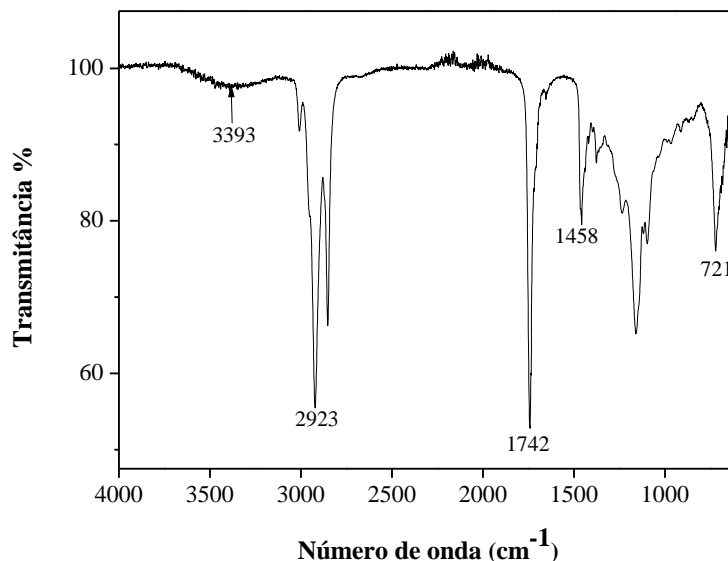


Figura 10: Espectros de absorção no infravermelho do óleo de fritura residual.

O espectro do óleo de fritura residual apresenta, essencialmente, absorções correspondentes aos de óleos vegetais [21]. A banda correspondente ao estiramento simétrico em 3393  $\text{cm}^{-1}$  está associada a presença a vibrações da ligação O-H. O pico na região de 721  $\text{cm}^{-1}$  é referente a torção da unidade  $\text{CH}_2$ . O pico centrado em 1.742  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento de carbonila, C=O. O pico 2.923  $\text{cm}^{-1}$  refere-se vibração do tipo alongamento assimétrico de  $-\text{CH}_2$ . A banda formada em 1.458  $\text{cm}^{-1}$  é referente a deformação angular de C-H em  $\text{CH}_3$  [22].

### 3.3 Resultados dos parâmetros de processo, das propriedades físico-químicas e da composição dos biocombustíveis produzidos

#### 3.3.1 Avaliação dos Parâmetros de Processo e rendimento do processo de craqueamento.

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros operacionais usados e os resultados obtidos para os experimentos de craqueamento realizados.

Tabela 2: Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento.

Parâmetros do Processo	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7
Temperatura de craqueamento ( $^{\circ}\text{C}$ )	430	430	430	430	430	430	430
Temperatura inicial de craqueamento ( $^{\circ}\text{C}$ )	401	381	391	383	385	385	384
Tempo inicial de craqueamento (min)	31	28	29	28	27	30	30
Tempo total do processo (min)	61	58	59	58	56	58	53

Exp.: Experimento.

Ao analisar os dados experimentais, notamos que a temperatura inicial de craqueamento e o tempo total do processo, de todos os experimentos termocatalíticos, apresentaram redução desses parâmetros quando comparados ao Exp. 1. O Exp. 7 quando comparado com os demais experimentos, obteve a melhor eficiência quando consideramos o tempo total do processo. Isso pode indicar uma maior atividade catalítica do catalisador utilizado nesse experimento, uma vez que, o tempo de craqueamento do óleo de fritura residual depende de vários fatores, incluindo o peso molecular do óleo de fritura residual, a massa reacional, a natureza do catalisador, a quantidade do catalisador e a temperatura do processo [23].

Na Figura 11 observa-se que o Exp.1, referente ao craqueamento térmico apresentou rendimento maior que a maioria dos experimentos termocatalíticos, tal comportamento foi relatado por López e López-Delgado [24]. Quando consideramos o rendimento de biocombustível líquido produzido, entre os experimentos termocatalíticos, o Exp. 6 foi o que apresentou melhor rendimento, cerca de 52% em base mássica, como mostrado na Figura 13. Além disso, todos os experimentos apresentaram rendimento de biocombustível líquido superior ao obtido por Zoraga et al. (2020) [20].

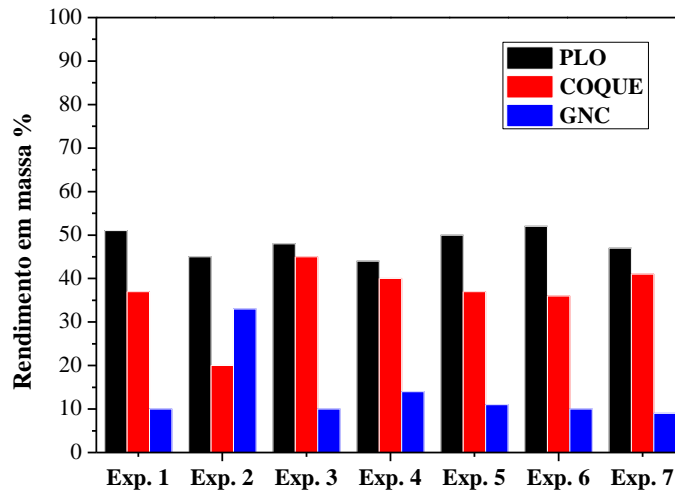


Figura 11: Rendimento dos PLOs gerados no craqueamento. *NOTA:* PLO: Produto líquido orgânico; GNC: Gases não condensáveis; Exp.: Experimento.

### 3.3.2 Propriedades Físico-Químicas dos Produtos Líquidos Orgânicos

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das características físico-químicas dos produtos líquidos orgânicos obtidos nos experimentos de craqueamento. Os valores obtidos foram comparados com as especificações do óleo diesel de petróleo S10, conforme estabelece a Resolução N° 50, de 23 de dezembro de 2013 da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biodiesel – ANP. A resolução citada, não estabelece limites para o índice de acidez e índice de saponificação, apenas determina que se anotem tais valores. Contudo, a determinação de tais parâmetros é de suma importância na verificação da eficiência do processo de craqueamento.

Tabela 3: Propriedades dos PLOs obtidos no craqueamento.

Propriedades	Limites ANP	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7
$\rho$ (cm <sup>3</sup> /g) a 26 °C	0,86-0,90	0,90	0,90	0,91	0,91	0,90	0,89	0,91
IA (mg KOH/g)	Anotar	159,37	132,31	136,25	134,85	135,20	123,58	145,12
IS (mg KOH/g)	Anotar	181,88	155,13	185,62	207,27	175,95	143,66	179,90
IE (mg KOH/g)	Anotar	22,51	22,82	49,37	72,42	40,75	20,08	34,08
AGL (%)	Anotar	80,16	66,55	68,53	67,82	68,00	62,16	72,99

$\rho$ : densidade; IA: índice de acidez; IS: índice de saponificação; IE: índice de éster; AGL: ácidos graxos livres; Exp.: Experimento.

Os valores de acidez dos PLOs obtidos no craqueamento termocatalítico foram inferiores ao do PLO obtido no craqueamento térmico. Mas, são valores muito elevados quando comparado com o índice do petróleo bruto. Portanto, os PLOs necessitam passar por uma etapa de tratamento para redução da acidez [4].

No que tange a densidade, os experimentos 3, 4 e 7 apresentaram valores superiores ao estabelecido pela resolução da ANP. Este fato sugere que os catalisadores desses experimentos têm uma tendência a produzir hidrocarbonetos de cadeia longa. Os resultados são similares ao esperado para biocombustíveis derivados do craqueamento do óleo de fritura residual conforme [25].

Com relação ao índice de saponificação, os valores obtidos nesta pesquisa, estão de acordo com o que se espera para os PLOs, uma vez que, tais valores devem ser inferiores aos índices de saponificação da matéria-prima [26, 27].

### 3.3.3 Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho dos Produtos Líquidos Orgânicos Obtidos.

Os espectros de infravermelho dos PLOs mostrados na Figura 12 apresentam praticamente bandas nas mesmas regiões ao longo do comprimento de onda e com intensidades semelhantes. Os compostos com alongamento C-H na faixa de 2921 e 1458  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de alcanos nos PLOs. O segundo pico e de maior intensidade foi observado na faixa de 1708  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a presença de compostos com vibrações de alongamento C=O, referentes a ácidos carboxílicos. A presença de compostos oxigenados como ácidos carboxílicos indica que mais tratamentos ainda são necessários para melhorar a qualidade do PLO, a fim de cumprir o padrão para combustível comercial. Os picos observados entre 963-919  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a vibrações de alongamento de ligações C=C, que indicam a presença de alcenos nos produtos líquidos orgânicos [28].

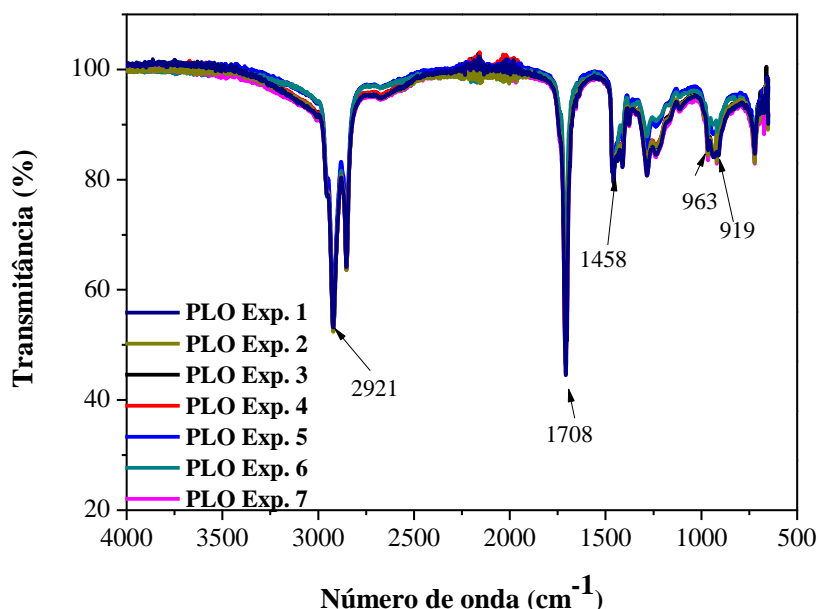


Figura 12: Espectros de absorção no infravermelho dos PLOs.

### 3.3.4 Cromatografia gasosa acoplada a Espectrometria de massa

Na Tabela 4 são apresentados os grupos funcionais e a quantificação em área desses compostos, obtida através das análises cromatográficas dos PLOs gerados nesta pesquisa.

Tabela 4: Quantificação dos grupos orgânicos presentes nos PLOs.

Grupos orgânicos (%)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7
<b>Hidrocarbonetos alifáticos</b>	9,094	8,600	6,939	15,332	20,474	28,227	11,844
<b>Cetonas</b>	-	-	-	0,909	1,310	4,606	0,859
<b>Álcoois</b>	5,928	6,389	6,139	7,084	3,103	8,460	3,369
<b>Ácidos carboxílicos</b>	84,970	82,079	86,913	74,977	75,117	56,375	81,196
<b>Aldeídos</b>	-	-	-	-	-	1,333	1,030
<b>Ésteres</b>	-	2,932	-	1,696	-	-	1,700

Exp.: Experimento.

A análise de cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massa realizada sobre as amostras, possibilitou determinar a presença de compostos como alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos, cetonas, álcoois, aldeídos e ésteres. O resultado para os PLOs mostra percentuais

majoritariamente de ácidos carboxílicos, como já esperado; isso, devido ao alto índice de acidez dos PLOs. Para os hidrocarbonetos alifáticos constata-se percentuais superiores a 15% nos PLOs derivado dos Exp. 4,5, e 6. Observa-se uma tendência de incremento de hidrocarbonetos nos PLOs derivados do craqueamento termocatalítico utilizando o PAE tratado a 900°C, e também dos experimentos que utilizou este material lixiviado com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M e 0,5M.

O PLO derivado do Exp. 6 foi o que apresentou o maior percentual de hidrocarbonetos. Já o Exp. 3, foi o que apresentou o maior percentual de ácidos carboxílicos, demonstrando que o catalisador utilizado não se mostrou eficiente na quebra de moléculas e desoxigenação. Os demais compostos identificados encontram-se com percentuais de área abaixo de 10% em todos os PLOs. O composto químico majoritário em todos os PLOs foi o ácido oleico com percentual médio em área equivalente a 36,29% da área total de picos.

Os hidrocarbonetos identificados nos PLOs apresentaram cadeias de carbono entre C<sub>8</sub> e C<sub>35</sub>. Os resultados dos cromatogramas mostram que os experimentos de craqueamento concentraram os hidrocarbonetos com cadeia relativamente grandes, os quais compreendem hidrocarbonetos C<sub>17</sub>, seguido de hidrocarbonetos C<sub>15</sub>. Esses resultados estão de acordo com análise de densidade realizada para os PLOs, já que este parâmetro também está relacionado ao tamanho das cadeias orgânicas desses compostos.

A partir da Tabela 5, é possível observar a distribuição dos hidrocarbonetos encontrados nos PLOs no que tange ao número de carbonos que os constituem. Com exceção dos Exp.1 e 7, todos os outros PLOs apresentaram a maioria dos hidrocarbonetos com 15 e 17 números de carbonos. O percentual médio desses compostos foi de 2,83% e 5,54% respectivamente. Nota-se que os Exp. 4, 5 e 6 demonstraram a presença de hidrocarbonetos de cadeia média e longa.]

Tabela 5: Distribuição do número de carbono dos hidrocarbonetos encontrados nos PLOs.

Número de Carbono	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7
C8						0,504	
C9				0,793	1,380	0,907	
C10						1,001	
C11					1,736	1,35	
C12					1,648	0,679	
C13					0,845	2,511	
C14				1,012	2,596	3,173	
C15	2,032	2,717	2,186	2,471	3,025	5,708	1,710
C16						2,351	
C17	2,720	5,883	3,193	6,710	6,931	7,678	5,669
C21	1,433		1,560	2,376			2,424
C26							2,041
C35	2,909			1,970	2,313	2,365	
TOTAL	9,094	8,600	6,939	15,332	20,474	28,227	11,844

Exp.: Experimento.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos experimentos realizados incentivam o uso de fontes alternativas como o óleo de fritura residual, na produção de biocombustíveis, tendo em vista que os PLOs obtidos e os seus respectivos produtos demonstram uma composição similar ao encontrado na literatura. O uso dos catalisadores conseguiu satisfazer parte das expectativas com relação à conversão de moléculas de triglicerídeos em hidrocarbonetos. No entanto as frações produzidas, assim como o próprio PLO apresentaram alto índice de acidez, o que corrobora apenas a eficiência do catalisador quanto a quebra das moléculas, sendo necessário um processo de tratamento com o objetivo de desoxigenar os produtos, para que eles possam atender padrões comerciais.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Agradeço a programa de pós-graduação de química e a Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará pela oportunidade de crescimento profissional e por todo o ensinamento dado.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Khan AM, Manzoor S, Kalam S, Wali S, Ahmed MN, Safi AH, et al. Solar irradiated and metallurgical waste catalyzed conversion of waste cooking oil to biodiesel. *Materials Research Express*. 2019;6(12):125508. doi: 10.1088/2053-1591/ab549
2. Midilli A, Dincer I, Ay M. Green energy strategies for sustainable development. *Energy Policy*. 2006;34(18):3623-33. doi: 10.1016/j.enpol.2005.08.003
3. Likhanov VA, Lopatin OP. Research of high-speed diesel engines of small dimension on biofuel. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019;1399(5):055016. doi:10.1088/1742-6596/1399/5/055016
4. de Mendonça Júnior AV, de Morais Araújo AM, Fernandes VJ, dos Santos NA, Santos AGD, Gondim AD. Comparative study of the thermo-catalytic degradation of waste frying and *Pachira aquatica* Aubl. oil in the presence of Mo/KIT-6: Kinetic and TGA-FTIR. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020;139(1):535-44. doi: 10.1007/s10973-019-08390-7
5. Yıldız A, Goldfarb JL, Ceylan S. Sustainable hydrocarbon fuels via “one-pot” catalytic deoxygenation of waste cooking oil using inexpensive, unsupported metal oxide catalysts. *Fuel*. 2020 Aug;263:116750. doi: 10.1016/j.fuel.2019.116750
6. Naik S, Goud VV, Rout PK, Jacobson K, Dalai AK. Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. *Renewable Energy*. 2010;35(8):1624-31. doi: 10.1016/j.renene.2009.08.033
7. Stedile T, Beims RF, Ender L, Scharf DR, Simionatto EL, Meier HF, et al. Evaluation of distillation curves for bio-oil obtained from thermal cracking of waste cooking oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2019;36(1):573-85.
8. Liu G, Yang J, Xu X. Synthesis of hydrotalcite-type mixed oxide catalysts from waste steel slag for transesterification of glycerol and dimethyl carbonate. *Scientific Reports*. 2020;10(1):10273. doi: 10.1038/s41598-020-67357-z
9. Maher KD, Bressler DC. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*. 2007;98(12):2351-68. doi: 10.1016/j.biortech.2006.10.025
10. Kar Y, Gürbüz Z. Application of blast furnace slag as a catalyst for catalytic cracking of used frying sunflower oil. *Energy Exploration and Exploitation*. 2016;34(2):262-72.
11. Agblevor FA, Elliott DC, Santosa DM, Olarte MV, Burton SD, Swita M, et al. Red Mud catalytic pyrolysis of pinyon juniper and single-stage hydrotreatment of oils. *Energy and Fuels*. 2016;30(10):7947-58. doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00925
12. Gupta J, Agarwal M. Preparation and characterization of highly active solid base catalyst from snail shell for biodiesel production. *Biofuels*. 2019;10(3):315-24. doi: 10.1080/17597269.2016.1200862
13. Alagumalai A, Mahian O, Hollmann F, Zhang W. Environmentally benign solid catalysts for sustainable biodiesel production: A critical review. *Science of the Total Environment*. 2021;768:144856. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144856
14. Santosa DM, Zhu C, Agblevor FA, Maddi B, Roberts BQ, Kutnyakov IV., et al. In situ catalytic fast pyrolysis using red mud catalyst: Impact of catalytic fast pyrolysis temperature and biomass feedstocks. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2020;8(13):5156-64. doi: 10.1021/acssuschemeng.9b07439
15. Talha NS, Sulaiman S. Overview of catalysts in biodiesel production. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016;11(1):439-42.
16. Al-harahsheh M, Al-Nu'airat J, Al-Otoom A, Al-hammouri I, Al-jabali H, Al-zoubi M, et al. Treatments of electric arc furnace dust and halogenated plastic wastes: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019;7(1):102856. doi: 10.1016/j.jece.2018.102856
17. Sofilić T, Rastovčan-Mioč A, Cerjan-Stefanović Š, Novosel-Radović V, Jenko M. Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*. 2004;109(1-3):59-70. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.02.032
18. Dutra AJB, Paiva PRP, Tavares LM. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Minerals Engineering*. 2006;19(5):478-85. doi: 10.1016/j.mineng.2005.08.013
19. Paquot C. 2.203 - Determination of the Ester Value (E.V.) [Internet]. In: *Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives*. 6 ed. Pergamon Press; 1979. p. 60. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080223797500231>
20. Zoraga M, Ilhan S, Kalpakli AO. Leaching kinetics of electric arc furnace dust in nitric acid solutions. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2020;52(12):933-42. doi: 10.1002/kin.21411

21. Prado CMR, Antoniosi Filho NR. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009;86(2):338-47. doi: 10.1016/j.jaap.2009.08.005
22. Laubertova M, Havlik T, Parilak L, Derin B, Trpcevska J. The effects of microwave-assisted leaching on the treatment of electric arc furnace dusts (EAFD). *Archives of Metallurgy and Materials*. 2020;65(1):321-8. doi: 10.24425/amm.2020.131733
23. Arnold MC, de Vargas AS, Bianchini L. Study of electric-arc furnace dust (EAFD) in fly ash and rice husk ash-based geopolymers. *Advanced Powder Technology*. 2017;28(9):2023-34. doi: 10.1016/j.apt.2017.05.007
24. López FA, López-Delgado A. Enhancement of electric arc furnace dust by recycling to electric arc furnace. *Journal of Environmental Engineering*. 2002;128(12):1169-74. doi: 10.1061/(asce)0733-9372(2002)128:12(1169)
25. Ye Q, Peng Z, Li G, Lee J, Liu Y, Liu M, et al. Microwave-assisted reduction of electric arc furnace dust with biochar: An examination of transition of heating mechanism. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2019;7(10):9515-24. doi: 10.1021/acssuschemeng.9b00959
26. Oustadakis P, Tsakiridis PE, Katsiapi A, Agatzini-Leonardou S. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;179(1-3):1-7. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.059
27. Bui AH, Vu TL, Nguyen VT. Study on recycling of electric arc furnace dust. *Materials Science Forum*. 2015;804:127-30. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.804.127
28. Lozano-Lunar A, Ledesma EF, Esquinas ÁR, Romero JRJ, Rodríguez JMF. A double barrier technique with hydrotalcites for Pb immobilisation from electric arc furnace dust. *Materials*. 2019;12(4):663. doi: 10.3390/ma12040633